

## Detergent compositions.

Veröffentlichungsnr. (Sek.)    ☐ EP0289313, A3, B1  
Veröffentlichungsdatum :    1988-11-02  
Erfinder :    KENYON IAN ROGERS;; TAYLOR THOMAS;; RUSSELL PETER JOHN  
Anmelder :    UNILEVER PLC (GB); UNILEVER NV (NL)  
Veröffentlichungsnummer :    ☐ JP63282371  
Aktenzeichen:  
(EPIDOS-INPADOC-normiert) EP19880303854 19880428  
Prioritätsaktenzeichen:  
(EPIDOS-INPADOC-normiert) GB19870010292 19870430  
Klassifikationssymbol (IPC) :    C11D1/40; C11D3/10  
Klassifikationssymbol (EC) :    C11D1/40, C11D3/10  
Korrespondierende  
Patentschriften    AU1515688, AU609802, BR8802052, CA1320020, DE3880000D, DE3880000T,  
ES2053728T, JP1623785C, JP2044948B, TR23536, ☐ US4882074,  
ZA8803076  
Cited patent(s):    FR2328792; EP0221776; CA1186458

### Bibliographische Daten

A particulate composition for softening textile fabrics in the wash comprises: (a) from 5 to 30% by weight of a primary, secondary or tertiary amine capable of softening fabrics, sorbed onto (b) from 70 to 95% by weight of a particulate carrier comprising a porous crystal-growth-modified carbonate-based salt. The preferred particulate carrier is the sodium carbonate/sodium sulphate double salt Burkeite modified by means of a polymeric polycarboxylate. The softening composition may be incorporated in a detergent powder, suitably in an amount providing from 0.5 to 15% by weight of amine in the total powder.

Daten aus der esp@cenet Datenbank - - I2

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-282371

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)11月18日

D 06 M 13/36  
C 11 D 3/10  
3/306768-4L  
7614-4H  
7614-4H※

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全12頁)

⑮ 発明の名称 洗剤組成物

⑯ 特 願 昭63-107469

⑰ 出 願 昭63(1988)4月28日

優先権主張 ⑱ 1987年4月30日 ⑲ イギリス(GB) ⑳ 8710292

⑳ 発 明 者 イアン・ロジャース・ イギリス国、マージーサイド・エル・60・3・エス・ダブ  
ケニヨン リュ、ウイラル、ゲイトン、キングスウェイ・18㉑ 発 明 者 ビーター・ジョン・ラ 神奈川県横浜市中区山手町265-3  
ツセル㉒ 出 願 人 ユニリーバー・ナーム オランダ国、ロッテルダム、バージミースターズ・ヤコブ  
ローゼ・ベンノートシ プレーン・1  
ヤーブ㉓ 代 理 人 弁理士 川口 義雄 外2名  
最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

洗 剤 組 成 物

## 2. 特許請求の範囲

(i) 洗濯において繊維布を柔軟化する組成物であ  
って、(a) 繊維の柔軟化作用を有する 5~30重量%の  
第一、第二または第三アミンが、(b) 多孔質の結晶成長変異形炭酸塩ベースの塩  
を含んで成る70~95重量%の粒状キャリアに吸着  
されて含有されることを特徴とする組成物。(c) 前記多孔質の結晶成長変異形炭酸塩ベースの  
塩がパーカイトであることを特徴とする請求項1  
に記載の組成物。

(3) 請求項1に記載の組成物の製造方法であって、

(i) 炭酸ナトリウムを、所望により硫酸ナトリ  
ウムおよび/または重炭酸ナトリウムと共に含み、さらに分子中に少なくとも3個のカルボキシル基  
を有する有機物質である結晶成長変異剤を有効量  
含んで成る水性スラリーを製造する際、前記結晶  
成長変異剤をスラリー中に炭酸ナトリウム同時ま  
たはそれより前に混和して製造する段階と、(ii) 前記水性スラリーを乾燥して多孔質の結晶  
成長変異形炭酸塩ベースのキャリア塩を含んで成  
る粒状固体を形成する段階と、(iii) 前記段階(ii)で得た粒状固体を繊維柔軟化  
作用を有する第一、第二または第三アミンで処理  
する段階、

とを含んで成ることを特徴とする方法。

(4) 前記結晶成長変異剤が分子重 1,000~  
300,000 の複合体ポリカルボキシレートであって、  
スラリー中に含まれる炭酸ナトリウムと、(含ま  
れる場合の)硫酸ナトリウムおよび/または重炭  
酸ナトリウムとの総量に対して 0.1~2.0 重量%

でスラリーに含まれていることを特徴とする請求項3に記載の方法。

④ 繊維布の洗浄・脱色・柔軟化用の粒状洗剤組成物であって、1種類またはそれ以上の陰イオン界面活性剤および／または非イオン界面活性剤と、任意成分としての1種類またはそれ以上の従来の洗剤成分と、繊維の柔軟化作用を有する0.5～15重量%の第一、第二または第三アミンとを含んで成り、前記アミンが多孔質結晶成長変異形炭酸塩ベースの塩を含んで成る粒状キャリア上に、前記アミンと前記粒状キャリアとの総重量に対して、5～30重量%のアミンが70～95重量%の粒状キャリア上に吸着された量で、吸着されていることを特徴とする組成物。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔発明の技術分野〕

本発明は良好な洗浄特性を有し、かつ洗濯サイ

ミン類を添加するのに好ましい方法は、アミン類を溶解させるか溶剤に溶かして濃化した後、この溶液または溶液を噴霧乾燥した基材粉末(base powder)に直接噴霧するか、あるいは適当なキャリアー材料に噴霧した後にこれを噴霧乾燥した基材粉末とドライブレンドする方法である。これまでこの目的のキャリアー材料として使用されて来たのは過硫酸ナトリウム一水化物である。この物質が選択されたのは、良質の水溶性多孔質キャリアーであることと、噴霧乾燥に適さないために噴霧乾燥基材粉末とドライブレンドされるのが常である、過硫酸ナトリウム一水化物の標準成分となっているためであり、このようなキャリアー材料を用いることによって処理分解を最小限にとどめながらアミン類を混和するルートを得ることができる。洗剤粉末に添加する過硫酸ナトリウム一水化物と第三アミンのプレミックスが市販されている。このプレ

ミックスにおいて繊維、綿物等の繊維を柔軟化する作用を有するアミン類を含有する洗剤組成物に係わる。

#### 〔背景と先行技術〕

同一の洗濯液で繊維の洗浄と柔軟化を同時に行なえる洗剤組成物については、GB 1514276、EP 120528BおよびEP 173398A (Unilever)に記載されている。これらの特許明細書に記載される洗剤組成物は、洗濯サイクルにおける柔軟化を行なう水不溶性の長鎖アミン、好適には第三アミンを含有するものである。噴霧乾燥した粉末洗剤を製造する際、所望であればこれらのアミン類を噴霧乾燥用スラリーの中に含ませることもできるが、この処理方法では噴霧塔が高湿のため、これがアミン類の分解を生じて製品の品質に悪影響を及ぼす場合があるため、好ましい方法ではない。噴霧乾燥した粉末洗剤に水不溶性の繊維柔軟化ア

ミン類を添加するのに好ましい方法は、アミン類を溶解させるか溶剤に溶かして濃化した後、この溶液または溶液を噴霧乾燥した基材粉末(base powder)に直接噴霧するか、あるいは適当なキャリアー材料に噴霧した後にこれを噴霧乾燥した基材粉末とドライブレンドする方法である。これまでこの目的のキャリアー材料として使用されて来たのは過硫酸ナトリウム一水化物である。この物質が選択されたのは、良質の水溶性多孔質キャリアーであることと、噴霧乾燥に適さないために噴霧乾燥基材粉末とドライブレンドされるのが常である、過硫酸ナトリウム一水化物の標準成分となっているためであり、このようなキャリアー材料を用いることによって処理分解を最小限にとどめながらアミン類を混和するルートを得ることができる。洗剤粉末に添加する過硫酸ナトリウム一水化物と第三アミンのプレミックスが市販されている。このプレ

ミックスはアミンの運搬性(delivery)に優れており良好な柔軟化特性を有する反面、過硫酸ナトリウム一水化物の持つ強力な酸化作用のために貯蔵および取扱いに危険が伴うという大きな欠点がある。過硫酸ナトリウム一水化物ではキャリアー材料として使用するには多孔性および水溶性が不足である。

CA 1186458 (Bristol-Myers)は洗剤粉末に混和する粒状の繊維柔軟化組成物を開示している。この組成物は、粒径420μm未満の第一、第二または第三アミン等の粒状窒素含有化合物とホウ砂またはセスキ炭酸ナトリウム等の不活性アジュバントとを含んで成る。アミン類は通常は粒状物質ではなく、繊維柔軟化用に適するアミン類は周囲温度において液体または低融点のろう質固体の形態をとるため、CA 1186458の組成物を得るためにはこれを細かい粒状形態に変換する必要がある。

不活性アジュバントは担体としてよりも希釈剤として作用することも明らかである。

1987年5月13日に公開されたE P 221778 A (Unilever)は、洗剤組成物の液体成分を担持するのに適する新規の多孔質物質について開示している。このような物質の1つである結晶成長変異形パーカイト(crystal-growth-modified burkeite)は、炭酸ナトリウムと硫酸ナトリウムを適当な割合で含有するスラリーを乾燥(好適には噴霧乾燥)させて製造するが、この時結晶成長変異剤(a crystal growth modifier)を炭酸ナトリウムと同時にこれより早くスラリーに添加することにより炭酸パーカイトの結晶成長に影響を与える。結晶成長変異パーカイトの特徴は、液体洗剤成分を取り込む能力が大きいことにある。

本発明者らは、この結晶成長変異形パーカイトとそれに関連する炭酸塩ベースの塩(carbonate-

based salt)を液体またはろう質の繊維柔軟化アミン類の不活性キャリアとして惣括に使用できることを発見した。意外にも、パーカイトとアミンのブレミックスは両者のアミンを含有する過硫酸ナトリウム-水化物とアミンのブレミックスと比較して柔軟化効率が低いことも分かった。

#### [発明の概要]

第一局面として本発明が提供する洗濯において繊維布を柔軟化する組成物は、

(a) 繊維の柔軟化作用を有する5~30重量%の第一、第二または第三アミンが、

(b) 多孔質の結晶成長変異形炭酸塩ベースの塩(a porous crystal-growth-modified carbonate-based salt)を含んで成る70~95重量%の粒状キャリアに吸着されて成る。

便宜上、この組成物を以下本発明のブレミックスと称することにする。

第二局面として本発明が提供する本発明ブレミックスの製造方法は、

(I) 炭酸ナトリウムを、所望によって硫酸ナトリウムおよび/または重炭酸ナトリウムと共に含み、さらに分子中に少なくとも3個のカルボキシル基を有する有機物質である結晶成長変異剤を有効量含んで成る水性スラリーを製造する際、前記結晶成長変異剤をスラリー中に炭酸ナトリウムと同時にまたはそれより前に混和して製造する段階と、

(II) 前記水性スラリーを乾燥して多孔質の結晶成長変異形炭酸塩ベースのキャリア塩を含んで成る粒状固体を形成する段階と、

(III) 前記段階(II)で得られた粒状固体を繊維柔軟化作用を有する第一、第二または第三アミンで処理する段階とを含んで成る。

本発明の第三局面は繊維の清浄化および柔軟化を行なう粒状洗剤組成物であって、これは1種ま

たはそれ以上の陰イオン界面活性剤および/または非イオン界面活性剤と、任意成分としての1種またはそれ以上のその他の従来の洗剤成分と、繊維柔軟化作用を有する0.5~15重量%の第一、第二または第三アミンとを含んで成り、前記アミンが多孔質結晶成長変異形炭酸塩ベースの塩を含んで成る粒状結晶キャリア上に、前記アミンと前記粒状キャリアとの総重量に対して5~30重量%のアミンが70~95重量%の粒状キャリア上に吸着された状態で吸着されている。

#### [発明の詳細な説明]

本発明は、洗剤組成物に混和する繊維柔軟化用ブレミックスと、該ブレミックスの製造方法と、該ブレミックスを含有する洗剤組成物に係る。本発明のブレミックスは2種の必須成分として、繊維柔軟化アミンと、多孔質の結晶成長変異形炭酸塩ベースの塩を含む粒状キャリア材料とを含有す

る。

### 繊維柔軟化アミン

繊維柔軟化アミンとしては第一、第二または第三アミンを用いることができるが、第三アミンが好ましい。

本発明で使用される好ましい第三アミンは、広い用語では一般式(I)で表される物質である。



上記式中、Rは炭素原子を1~6個有するアルキル基を表し、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は相互に同一でも相違しても良いがそれぞれ炭素原子を10~26個有する飽和または不飽和の置換形または非置換形脂肪族基またはアリール化脂肪族基を表す。好ましくは、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>の各々が線状または実質的に線状であるC<sub>10</sub>~C<sub>26</sub>アルキル基またはアルケニル基を表す。

有効な柔軟化特性を有する第三アミンとしてこの他に短鎖置換基Rがベンジル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、アリル基または2-シアノエチル基である式(I)のアミン類がある。その中でもジ(硬化タロウ)ベンジルアミンとジ(硬化タロウ)アリルアミンが好ましい。

本発明では第一および第二アミン類も使用することができるが、第三アミンに比べて有効性が低いのが普通である。これらの第一および第二アミンは一般式(II)で表わすことができる。



上記式中、R<sub>3</sub>は先にR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>に関して定義したのと同じC<sub>10</sub>~C<sub>26</sub>の基であり、R<sub>4</sub>はR<sub>3</sub>と同じくC<sub>10</sub>~C<sub>26</sub>の基か、あるいは上でRに関して定義したのと同じ短鎖基か、あるいは水素原子である。

す。

好適な物質として次のものを挙げる事ができる：ジデシルメチルアミン、ジラウリルメチルアミン、ジミリスチルメチルアミン、ジセチルメチルアミン、ジステアリルメチルアミン、ジアラカシル(diarachadyl)メチルアミン、ジバヘニルメチルアミン、アラカシルバヘニルメチルアミン、またはジ(混合アラカシル/バヘニル)メチルアミン、ジココ(di coco)メチルアミン、ジタロウ(di tallow)メチルアミン、ジ(硬化タロウ)メチルアミン、並びに対応するエチルアミン類、プロピルアミン類及びブチルアミン類。中でも特に好適とされるのがジ(硬化タロウ)メチルアミンであり、これはAkzo NVからArmeen(商標) H2HTとして、Hoechst AGからGenamin(商標) SH 301として、及びCECA CompanyからMoran(商標) H2SHとして市販されている。

これらのアミン類は室温で液体またはろう質固体であり、粒状洗剤組成物に混和するためには固体のキャリアが必要になる。例えばジココメチルアミンは室温で液体であり、ジ(硬化タロウ)メチルアミンは30℃で溶解する。第一および第二アミンは82℃またはそれ以下の融点を有するろう質固体であるのが普通である。

### 粒状キャリア材料

本発明によると、繊維柔軟化アミンは多孔質の結晶成長変異形炭素基ベースのキャリア型を含むあるいは好適には実質上全体がこれから成る粒状キャリア材料に吸着されている。これらの点については前述のEP 221776 A(Unilever)および本出願人の同日出願の同時係属出願(英国特許出願第8710290号および第8710291号)に記載されている。

特に有用とされるのが次に挙げる3種類の多孔

質の炭酸塩ベースの結晶成長変異形態類である。すなわち、主として一水化合物の形をとるがいくらか無水物を含む炭酸ナトリウム白体と、式 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ で表わされる炭酸塩／重炭酸塩の水和複塩であるセスキ炭酸ナトリウムと、式 $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ で表わされる炭酸塩／硫酸塩の無水複塩であるパーカイトの3種である。

これら3種類の塩は全て、適当な塩および炭酸ナトリウムと同時かそれより前に添加した結晶成長変異剤を含有するスラリーを乾燥して製造した場合、結晶成長の変異(crystal growth modification)を示す。結晶成長変異した材料の特徴は、小型の針状結晶の中に微小気孔が存在していることにあり、液体洗剤成分のキャリアとして極めて有用である。

炭酸ナトリウムと硫酸ナトリウムの複塩である

することができる。変異した結晶構造は光学顕微鏡または電子顕微鏡による検査で確認することができる。

結晶成長変異形態の製造はスラリーの乾燥によって行なう。この時好適とされる乾燥方法は噴霧乾燥である。スラリーはその必須成分として、炭酸ナトリウムと水とポリカルボキシレート結晶成長変異剤とを含有する。所望の多孔質キャリアにより、炭酸ナトリウムおよび／または重炭酸ナトリウムを選択的に含有させることもできる。後に説明するようにその他の微量物質を含ませることもできる。

炭酸キャリア塩の結晶成長に影響を与えるためには、ポリカルボキシレート結晶成長変異剤を十分に早い段階でスラリーに入れておくことが必要である。従って炭酸ナトリウムの添加時期と同時またはそれより前に結晶成長変異剤をスラリーに

パーカイトを使用することが本発明の特に好適な実施態様である。この材料は微小な結晶(約10 $\mu$ )を形成するが、通常のブロック状の結晶形態ではこれらの結晶が稠密な凝結体となって充填しており、液体に対する吸収力が低い。前述のEP 221778Aの中で説明されているように、スラリー製造工程の特定段階で低濃度のポリカルボキシレート材料を添加することによって、スラリー中のパーカイトをより望ましい針状結晶形態に変換することができる。結晶成長変異した噴霧乾燥パーカイトは小型の針状結晶を含有する。水銀多孔度測定法によると、微小の(<3.5 $\mu$ )気孔が高度に散在していることが分かる。この材料は結晶形態を変更したことで結晶充填がより稠密度を低くして結晶成長変異剤を含まない場合に比べて粒子の多孔度を大きくしたこととの直接の結果として、実質的な量の液体有機質洗剤成分を吸収して保持

混和しなければならない。硫酸ナトリウムおよび／または重炭酸ナトリウムが含まれる場合、炭酸ナトリウムおよびその他の塩の添加と同時にまたはそれより前に結晶成長変異剤を混和するのが好ましい。

目分法によるスラリー製造の場合、各種成分を適当な順序で添加するように手配するのに何らの問題もない。連続式スラリー製造工程においては、全成分を実質的に同時に添加するが、一旦始動時期を過ぎると無機塩はその後は実際上は結晶成長変異剤を含有するスラリーと常に混通することになる。

炭酸塩スラリーの製造に使用する水は比較的軟性のものが好適である。硬度15度(フランス式)を超えない水を使用するのが望ましい。

炭酸塩スラリーに用いる炭酸ナトリウムはどのような種類のものでも良い。合成軽(light)ソー

ダ灰が特に好適であることが判明している。天然の重 (heavy) ソーダ灰はますますであるが、合成硫酸ソーダ灰は原料として最も望ましくないものである。硫酸ナトリウムについては、カルシウムやマグネシウムの塩類のような他の塩類による汚染がひどくないことを条件として全てのグレードのものが本発明での使用に適する。

キャリア塩がパーカイトの混合、スラリーにおけるその生成の程度は炭酸ナトリウムと硫酸ナトリウムの含有比率によって決まることはもちろんである。知られる噴霧乾燥材料に有効な程度の多孔度を持たせるためには、この比率を少なくとも 0.03:1 (重量比) にする必要があり、好適には少なくとも 0.1:1、さらに好適には少なくとも 0.37:1 である。この最後の数字はパーカイト製造上の理論比を表すものである。従ってできるだけ多量の硫酸ナトリウムがパーカイトの形態で存

カイトの収率が高くなることが判明した。また、こうして生成したパーカイトは、有効多孔度が高くなるようである。この好適な方法では、結晶成長改良剤のスラリーへの添加を、両塩類より前か、あるいは硫酸ナトリウム添加後かつ炭酸ナトリウム添加前に行なう必要がある。

結晶成長改良したセスキ炭酸ナトリウムを使用する場合にも同じことが言える。

ポリカルボキシレート結晶成長改良剤は分子中に少なくとも3個のカルボキシル基を含む有機物質であるが、本発明者らの特知見では、この物質をこれ以上純粋に構造的用語で定義することは不可能である。また、どの程度必要であるかを予測することも難しい。しかし、分子中に3個またはそれ以上のカルボキシル基を有し、炭酸ナトリウムと硫酸ナトリウムを少なくとも0.03:1の重量比で連続的にあるいは同時に添加したスラリー

在することが好ましいとされる。余分の炭酸ナトリウムが存在すると、それ自体結晶成長変異形態をとることになる。

セスキ炭酸ナトリウム生成上の理論重量比 (炭酸ナトリウム:重炭酸ナトリウム) は1.26:1である。噴霧乾燥中にセスキ炭酸塩がある程度脱水されて重炭酸塩と炭酸塩が生成され、また重炭酸塩がある程度分解して炭酸塩になる。さらにスラリーにおける結晶化が必ずしも完全でないため、セスキ炭酸塩の収率が理論値の50%程度と低くとどまることがある。セスキ炭酸塩スラリーの製造に使用する炭酸ナトリウム対重炭酸ナトリウムの重量比を1.5:1~1:1の範囲内にすることが好ましい。

パーカイトスラリーに塩を添加する際の好ましい順序としては、炭酸ナトリウムより前に硫酸ナトリウムを添加する。この順序とした混合、パー

の中にこの物質を適当な濃度で溶解すると、水銀多孔度測定法で測定した場合の気孔径分布として、3.5 $\mu$ 未満の気孔が粉末1gあたり少なくとも300 $\mu$ 存在する粉末が乾燥時に生成する有機物質として、パーカイトの結晶成長変異に関しての機能的な定義を行なうことは可能である。

水銀多孔度測定法という公知された方法で測定して求められるこのような多孔度の数値は、非イオン界面活性剤のような液体洗剤成分を吸収し保持する能力と高い相関関係にあることが判明した。

気孔径分布に基づいて結晶成長改良剤を選択するためには、硫酸ナトリウムと炭酸ナトリウムと当該結晶成長改良剤と水のみを含有する単純なスラリーを使用することが必要である。その他の物質が存在すると、多孔度に影響するためである。このモデルシステムを用いて、これより複雑な、他の物質も含むスラリーに使用する結晶成長改良剤、

および／または炭酸ナトリウム自体やセスキ炭酸ナトリウム等の他の炭酸塩類の結晶成長の改良に使用する結晶成長改良剤を選択することができる。

上でも示唆したように、本発明で使用する炭酸塩スラリーは少量の他成分を含有する方が有利であることもある。例えば少量の陰イオン界面活性剤は粉末の多孔度を増すと共にスラリーを安定化する働きがある。少量の非イオン界面活性剤はスラリーのポンプ吸み出し可能性を良くし、霧化を助ける。また、珪酸ナトリウムはキャリア物質の脆性を低減して取扱い性を良くする働きをする。

結晶成長改良剤はポリカルボキシレートである。例えばエチレンジアミンテトラ酢酸、ニトリロ三酢酸およびくえん酸の塩類のような単量体ポリカルボキシレートも使用することができるが、炭酸ナトリウムと含む場合の硫酸ナトリウムおよび／または重炭酸ナトリウムとの総量に対して例えば 5

～10重量%とかなり高い濃度が必要である。本発明で使用するのに好適なポリカルボキシレート結晶成長改良剤は重合体ポリカルボキシレートである。炭酸ナトリウムと含む場合の硫酸ナトリウムおよび／または重炭酸ナトリウムとの総量に対して 0.1～20重量%、好ましくは 0.2～5 重量%の使用量で普通は十分である。

ポリカルボキシレート結晶成長改良剤の好適な分子量は少なくとも 1,000 であり、1,000～300,000 が有利であり、1,000～250,000 が特に有利である。分子量 3,000～100,000 の範囲、特に 3,500～70,000 の範囲、さらに好適には 10,000～70,000 の範囲のポリカルボキシレート結晶成長改良剤を炭酸塩スラリーに含ませた場合、特に優れた助的流量を有するキャリア塩を製造することができる。ここに挙げた分子量は全て、製造業者から提供されたものである。

好適な結晶成長改良剤はアクリル酸またはマレイン酸の単独重合体および共重合体である。特に有利なのがポリアクリレート、アクリル酸／マレイン酸共重合体、アクリルホスフィネートである。

単独または併用して用いることのできる適当な重合体として下記のを挙げることができる：

ポリアクリル酸ナトリウムのようなポリアクリル酸の塩類。例えば、Allied Colloids 製、平均分子量 3,500、27,000、70,000 の Versicol (商標) E 5、E 7、E 9；National Adhesives and Resins Ltd 製、平均分子量がそれぞれ 5,000、25,000 の Harlex (商標) LD 30 および 34；Rohm & Haas 製、平均分子量 1,000、2,000、4,500、60,000 の Acrysol (商標) LHW-10、LHW-20、LHW-45、A-1M；BASF 製、平均分子量 250,000 の Sokalan (商標) PAS；

エチレン／マレイン酸共重合体。例えば、

Monsanto 製、EMA (商標) シリーズ；

メチルビニルエーテル／マレイン酸共重合体。

例えば、GAF Corporation 製 Gantrez (商標) AN 119；

アクリル酸／マレイン酸共重合体。例えば、

BASF 製 Sokalan (商標) CP 5；及び

アクリルホスフィネート。例えば、National Adhesives and Resins Ltd 製 DKW 系または EP 152411A (Unilever) に開示されているような Ciba-Geigy AG 製 Belasperse (商標) 系。

本発明のプレミックスにおいては所望により 2 種類またはそれ以上の結晶成長改良剤の混合物を用いることもできる。

スラリーは 45～60 重量%の水分を含有するのが普通である。

スラリーの製造条件を選択して改良結晶の収率を最大化することができる。炭酸ナトリウムとバ



パーカイトのスラリーは比較的高温で、好ましくは80℃以上で、より好ましくは85～95℃で製造するのが最速である。これに対し、セスキ炭酸ナトリウムスラリーは炭酸ナトリウムの分解を最小限にとどめるために85℃を超えない温度、好ましくは50～60℃で製造するのが最速である。

無水物質である結晶成長変異形パーカイトを含有するスラリーを乾燥する際、該炭酸塩は乾燥粉末の中に变化しないまま残る。結晶成長変異形炭酸ナトリウム・水塩およびセスキ炭酸ナトリウムは乾燥時に乾燥条件によりいくらかの結晶水を失うのが普通であるが、このことは多孔性に悪影響を与へることはなく、実際にはさらに有効多孔度を増加する場合もある。

本発明で使用する粒状キャリア物質は全部を多孔質の炭酸塩ベースの塩で構成しても良いが、少なくとも50重量%を該塩で構成するのが好ましい。

アミンと粒状キャリア物質の重量の和に対するものである。所望により、アミンの柔軟化作用または洗滌での運動性を妨害しないことを条件として少量の他の物質を含ませることもできる。

粒状キャリア物質を繊維柔軟化アミンで処理する方法でプレミックスを製造する。アミンは水不溶性の物質であり、ほとんどの場合周囲温度でろう質固体の形態をとる。好適なプレミックス製造方法はアミンを溶解するか溶剤に溶解して酸化した後これを粒状キャリア物質上に噴霧する方法である。アミンをキャリア物質上に最大限に分散できるように噴霧には細いノズルを用いる必要がある。粒状キャリア物質を例えば回転式ドラムのような装置の中で攪拌しながら噴霧を行なうと、噴霧液に対する粉末面が絶えず変わるようにすると有利である。また、噴霧ノズルを傾斜させて、粉末カーテンに侵入する液体がドラム自体の表面板

所望塩への変換がスラリー中で不完全になる可能性もある。特にパーカイトやセスキ炭酸ナトリウムのような複塩の場合、2種の構成成分である単結晶の比率が性格に理論値でなければ100%変換が不可能であることは明らかであって、構成成分としての塩のいずれかが余分に存在する場合はありうることである。これも所望により塩を故意に別のキャリア物質で希釈しても良い。しかし、好適には粒状キャリア物質のほとんどまたは実質的に全部を多孔質炭酸塩ベースのキャリア塩で構成するのが良い。

#### 繊維柔軟化用プレミックス

本発明の第一局面は、本明細書でプレミックスと称する繊維柔軟化用組成物である。このプレミックスは本質的に70～95重量%の粒状キャリア物質に担持された5～30重量%の繊維柔軟化アミンから成る。ここにパーセンテージは、繊維柔軟化

上に落下するのではなくさらに別の粉末上に落下するようにするのが有利である。

プレミックスに含まれるアミンおよび粒状キャリア物質の量は、他の微量に含有される物質の量を無視してこれら2種の物質の量の和に対してそれぞれ10～25重量%と75～90重量%の範囲が好適である。

このプレミックスはそれ自体でも従来の洗剤組成物を用いて洗濯を行なう前にディスペンサを介して洗濯機に入れるかあるいは汚れた繊維に直接加えても良い製品として有用である。但し、プレミックスを粒状の洗剤組成物に混和するのが好適な実施態様である。

#### 粒状洗剤組成物

本発明のプレミックスを粒状洗剤組成物に混和する場合、最終組成物に含まれる繊維柔軟化アミンが0.5～15重量%、好適には2～10重量%とな

るようにするのが適当である。この範囲が洗剤組成物の柔軟化能力と清浄化能力を調和させる上で最も適当であると思われる。ブレミックスの混和はドライブレンド法によるのが適当である。

粒状洗剤組成物は従来の洗剤成分の全てまたはいずれかを含有することができる。通常は1種類またはそれ以上の陰イオン界面活性剤および／または非イオン界面活性剤と1種類またはそれ以上の洗淨ビルダーを含むことになる。

陰イオン界面活性剤については、洗剤関連分野の当業者には周知となっている。その例として、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、特に平均鎖長 $C_{11} \sim C_{13}$ の線状 $C_8 \sim C_{15}$ アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム；第一および第二アルコール硫酸塩類、特に $C_{12} \sim C_{15}$ 第一アルコール硫酸ナトリウム；オレフィンスルホン酸塩類；アルカンスルホン酸塩類；脂肪族エステルスルホン酸塩類

類酸塩類がある。含ませることのできる無機ビルダーとして、炭酸ナトリウム、結晶質および非晶質のアルミノ珪酸塩類、石けん、スルホン化脂肪族塩類、くえん酸塩類、ニトリロ三酢酸塩類およびカルボキシメチルオキシ琥珀酸塩類が挙げられるが、これらに限定されるものではない。例えばポリアクリレート、アクリル酸／マレイン酸共重合体、アクリル酸ホスフィネートのようなポリカルボキシレート等の重合体ビルダーも、トリポリリン酸ナトリウムやアルミノ珪酸ナトリウムのような他のビルダーの効果を補足するために含ませるのが一般的であるが、必ずしもその目的に限られるわけではない。結晶成長変異剤として先に挙げた重合体は一般にビルダーとしても有効であり、これらの中の何れかを本発明の洗剤組成物に添加するのも有利である。

この他の含有成分として、アルカリ金属珪酸塩

が挙げられる。

適当な非イオン界面活性剤としては、第一および第二アルコールエトキシレート類、特にエトキシル化 $C_{12} \sim C_{15}$ 第一および第二アルコールが挙げられる。

脂肪族の石けんを1種類またはそれ以上含ませることも望ましい。使用できる石けんとしては、天然脂肪族、例えばヤシ油、牛脂、ヒマワリ油、又は硬化ナタネ油から取れる脂肪族から調製されるナトリウム石けんが好適である。

炭酸塩ベースのキャリア塩に存在する炭酸ナトリウムは洗淨ビルダーとして作用するが、十分なビルディング効果(adequate building)を与えられるだけの量で存在しないのが普通である。本発明の洗剤組成物に含ませるビルダーとして好適なものに例えばオルトリン酸塩、ピロリン酸塩、そして(最も好適なものとしての)トリポリリン酸塩等の

類、再付着防止剤、こびり付防止剤、蛍光剤等が挙げられる。

以上に挙げた成分は全てスラリーに混和して噴霧乾燥することにより粉末を形成することができるが、非イオン界面活性剤の中には容易に噴霧吐出し(tower emission)を生じるものもある。本発明の洗剤組成物にはまた、スラリー形成や噴霧乾燥に適さない成分、あるいは噴霧乾燥工程の妨げとなる成分をも含有させる場合があるが、このような成分は噴霧、ドライブレンド、造粒等の方法により混入することができる。このような成分の例として、酵素；漂白剤、漂白先駆物質、又は漂白活性剤；EP 219328 A (Unilever)に記載されている硫酸ナトリウムのような無機塩類；または本出願人の同時係属出願である1986年4月4日出願の出願第86 08291号並びに1986年4月14日出願の第86 09042号及び第86 09043号に記載さ

れている珪酸ナトリウム；起泡抑制剤；香料；染料、着色スードルまたはスベックル等がある。後添加により混和するのが最適とされる成分のこの他の例については、熟練した洗剤配合業者には自ずと明らかであろう。

#### 【実施例】

次に非限定的な実施例を挙げながら本発明について説明することにする。特に断らない限り、部とパーセントは重量による。

#### 実施例Ⅰ及びⅡ

下記の組成でパーカイトスラリーを製造した：

	部
ポリアクリル酸ナトリウム (分子重5000)	2.0*
硫酸ナトリウム	67.0
炭酸ナトリウム	25.0
非イオン界面活性剤	2.0
水	114.0
	210.0

・硫酸ナトリウム+炭酸ナトリウムに対して2.2%。

炭酸ナトリウム対硫酸ナトリウムの比率は0.37:1であった(理論値)。

上記成分をクラッチャ(crutcher)に添加する順序は下記の通りとした：85℃までの水、ポリアクリル酸ナトリウム(結晶成長抑制剤)、硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、非イオン界面活性剤。

このスラリーを含水度2.5%になるまで噴霧乾燥することにより、上記の重量部が乾燥したパーカイトの重量パーセントを示すようにした。

20重量部のフ(硬化タロウ)メチルアミンを溶解し、溶解アミンを80重量部のパーカイト上に噴霧することにより、本発明のプレミックス(プレミックスX)を製造した。

プレックスXと同一のアミンを含有し、キャリア物質を通硫酸ナトリウム-水塩とした先行技術による下記のプレミックス4種とプレミックスX

の比較を行なった：

表 1

	部		噴霧乾燥ベース	
	過硫酸塩	アミン	粉末Ⅰ (X)	粉末Ⅱ (X)
A	82	18	アルキルベンゼン スルホン酸塩	6.5 7.1
B (Interox 製)	79	21	非イオン界面活性剤	2.0 2.3
C (Atochem 製)	79	21	石けん	1.0 2.3
D (Degussa 製)	78	22	アルカリ性珪酸ナトリウム	7.0 10.0
プレミックスB、C、Dは市販の材料である。			トリポリリン酸ナトリウム	15.0 19.0
噴霧乾燥と後添加により、表1の配合で2種類の洗剤粉末を製造した。			オルト燐酸三ナトリウム	5.0 -
			硫酸ナトリウム	37.47 31.9
			炭酸ナトリウム	- 5.0
			ポリアクリル酸ナトリウム	0.63 -
			蛍光剤	0.19 0.13
			EDTA	0.15 0.12
			SCMC	0.50 0.13
			水	6.12 7.74
			計	81.41 84.60

## 後添加成分

過硫酸ナトリウム一水塩	14.0	—
過硫酸ナトリウム四水塩	—	11.0
硫酸ナトリウム	3.8	4.18
醇 素	0.36	0.20
香 料	0.28	—
計	99.85	140.00

各々の噴霧乾燥したベース粉末に、どの組成物においても最終アミンレベルが同一になるように、わずかに異なる量のプレミックスを後添加する方法で試験用組成物を作成した。

## 実施例 I (3.8%のアミンを含む粉末 I)

	粉末 I (部)	プレミックス (部)
I X	81	X 19
I A	79	A 21
I B	82	B 18
I C	82	C 18
I D	82.7	D 17.3
I E (対照)	100	—

さな変形を感知する針で布地表面上を走査して行なった。その信号出力を18秒間に亘って合算し、合計 mV 読取値として表示した。この読取値が高いほど布地が固いことになる。有意性上必要な差は±5mVである。

柔軟性に関する実験結果は下記の通りであった。

## 実施例 I

	mV 読取値 締めきした布地	mV 読取値 予め固くした布地
I X	214	288
I A	218	308
I B	224	305
I C	216	309
I D	215	302
I E	223	319
元の布地	210	430

## 実施例 II (4.0%のアミンを含む粉末 II)

	粉末 II (部)	プレミックス (部)
II X	80	X 20
II A	78	A 22
II B	81	B 19
II C	81	C 19
II D	81.8	D 18.2
II E (対照)	100	—

柔軟化実験は、ターゴトメータ (tergotometer) 中40℃で24" Hの水の中で15分間洗滌した後、攪拌速度60 rpmで2分間ずつ2回すすぐ方法により実施した。各製品の濃度を5g/lとし、モニタとして調製した新しい布地と予め手触りを固くした布地を用いた。柔軟さの評価は本出願人の開発した技術により、手触りの固さの特徴である小

## 実施例 II

	mV 読取値 締めきした布地	mV 読取値 予め固くした布地
I X	177	221
I A	179	249
I B	197	243
I C	187	240
I D	183	232
I E	198	268
元の布地	173	427

通常そうであるように、締めきした新しい布地は洗濯時に固くなったが、既存の柔軟剤ではこれに十分に対処することができなかった。しかし本発明の組成物 I X と II X はどの比較例の製品と比べても優れており元の柔軟性をほとんど回復したと言える。

もう1つの試験用布地は洗濯機で予め固くしたものであるが、柔軟剤を含まない対照製品ⅠEとⅡEを用いた場合でも試験手法によってある程度は柔軟化したが、これも通常に生じることである。しかし柔軟剤を含む製品の方が相当優れており、本発明による製品ⅠXとⅡXは過硫酸ナトリウム－水素とアミンのプレミックスを用いた比較製品よりさらに相当優れた柔軟化作用を示した。

出願人 ユニバーサル・ナームローベ  
ペンノートシャーブ

代理人 弁護士 川 口 義 雄  
代理人 弁護士 中 村 至  
代理人 弁護士 船 山 武

第1頁の続き

⑨Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

C 11 D 3/37  
17/06

CEA

7614-4H  
7614-4H

⑩発 明 者 トーマス・テイラー

イギリス国、チエシャー・シー・ダブリユ・8・1・エル・ゼット、ノースウイツチ、ハートフオード、チャーン・トリー・アベニュー・19

## 特許法第17条の2の規定による補正の掲載

手続補正

平成元年8月2日

昭和 63 年特許願第 107469 号(特開昭  
63-282371 号, 昭和 63 年 11 月 18 日  
発行 公開特許公報 63-2824 号掲載)につ  
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ  
たので下記のとおり掲載する。 3 ( 5 )

Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号
D06M 13/36		7438-4L
C11D 3/10		7614-4H
3/30		7614-4H
3/37		7614-4H
17/06	CEA	7614-4H

特許庁長官 吉 田 文 蔵 殿

1. 事件の表示 昭和63年特許願第107469号

2. 発明の名称 洗剤組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 ユニバー・ナムローゼ・  
ベンノートシャープ

4. 代 理 人 東京都新宿区新宿 1丁目 1番14号 山田ビル  
(郵便番号 160) 電話 (03) 354-8623  
(6200) 弁理士 川 口 雄 雄  
(ほか2名)

5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正により増加する請求項の数 なし

7. 補正の対象 明 細 書

8. 補正の内容

明細書中、特許請求の範囲を別紙の通り補正する。

## 2. 特許請求の範囲

(1) 洗濯において繊維布を柔軟化する組成物であ  
って、

(a) 繊維の柔軟化作用を有する 5~30重量%の  
第一、第二または第三アミンが、

(b) 多孔質の結晶成長変異形炭酸塩ベースの塩  
を含んで成る 70~95重量%の粒状キャリアに吸着  
されて含有されることを特徴とする組成物。

(2) 前記多孔質の結晶成長変異形炭酸塩ベースの  
塩がパーカイトであることを特徴とする請求項1  
に記載の組成物。

(3) 請求項1に記載の組成物の製造方法であって、

(i) 炭酸ナトリウムを、所望により硫酸ナトリ  
ウムおよび/または重炭酸ナトリウムと共に含み、  
さらに分子中に少なくとも3個のカルボキシル基  
を有する有機物質である結晶成長変異剤を有効量  
含んで成る水性スラリーを製造する際、前記結晶

成長変異剤をスラリー中に炭酸ナトリウムと同時  
またはそれより前に混和して製造する段階と、

(ii) 前記水性スラリーを乾燥して多孔質の結晶  
成長変異形炭酸塩ベースのキャリア塩を含んで成  
る粒状固体を形成する段階と、

(iii) 前記段階(ii)で得た粒状固体を繊維柔軟化  
作用を有する第一、第二または第三アミンで処理  
する段階、

とを含んで成ることを特徴とする方法。

(4) 前記結晶成長変異剤が分子量 1,000~  
300,000 の重合体ポリカルボキシレートであって、  
スラリー中に含まれる炭酸ナトリウムと、(含ま  
れる場合の)硫酸ナトリウムおよび/または重炭  
酸ナトリウムとの総量に対して 0.1~2.0 重量%  
でスラリーに含まれていることを特徴とする請求  
項3に記載の方法。

(5) 繊維布の清浄化兼柔軟化用の粒状洗剤組成物

であって、1種類またはそれ以上の陰イオン界面活性剤および／または非イオン界面活性剤と、任意成分としての1種類またはそれ以上の従来の洗剤成分と、繊維の柔軟化作用を有する0.5～15重量%の第一、第二または第三アミンとを含んで成り、前記アミンが多孔質結晶成長変異形炭酸塩ベースの塩を含んで成る粒状キャリア上に、前記アミンと前記粒状キャリアとの總重量に対して5～30重量%のアミンが70～95重量%の粒状キャリア上に吸着された形で、吸着されていることを特徴とする組成物。